

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-163959

(P2001-163959A)

(43)公開日 平成13年6月19日(2001.6.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
C 08 G 61/08		C 08 G 61/08	4 F 0 7 1
B 29 C 45/00		B 29 C 45/00	4 F 2 0 6
C 08 J 5/00	C E R	C 08 J 5/00	C E R 4 J 0 3 2
// B 29 K 45:00		B 29 K 45:00	
C 08 L 65:00		C 08 L 65:00	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全12頁)

(21)出願番号	特願2000-296183(P2000-296183)	(71)出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日	平成12年9月28日(2000.9.28)	(72)発明者	菅原 智雄 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(31)優先権主張番号	特願平11-276084	(72)発明者	田口 和典 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
(32)優先日	平成11年9月29日(1999.9.29)	(74)代理人	100070792 弁理士 内田 幸男
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 閉環重合用触媒系、閉環重合体の製造方法、反応原液および成形方法

(57)【要約】

【課題】 従来のルテニウム錯体触媒と比較して一段と高い重合活性が得られる環状オレフィンの閉環重合用触媒を提供する。

【解決手段】 (a) ルテニウムに配位子として中性電子供与体および/またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体と、(b) ルイス酸からなる環状オレフィンの閉環重合用触媒系。この触媒系は、型内で環状オレフィンを塊状重合して成形品を得る下記方法に有利に適用される。すなわち、環状オレフィンとルイス酸からなる反応原液と、上記ルテニウム錯体触媒とを混合して型内に注入し、その型内で環状オレフィンを開環重合および硬化させる成形方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ルテニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体と、(b) ルイス酸からなる環状オレフィンの開環重合用触媒系。

【請求項2】 請求項1記載の触媒系を用いて、環状オレフィンを開環重合することからなる開環重合体の製造方法。

【請求項3】 少なくとも環状オレフィンとルイス酸からなる反応原液であって、ルテニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体と混合して使用する環状オレフィン開環重合用反応原液。

【請求項4】 請求項3記載の反応原液と、ルテニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体とを混合して型内に注入し、その型内で環状オレフィンを開環重合および硬化させることからなる成形方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、環状オレフィンの開環重合（メタセシス重合）に用いる触媒系、該触媒系を用いる環状オレフィンの開環重合体の製造方法、重合用反応原液、および該反応原液を用いる成形方法に関する。本発明の触媒系は、環状オレフィンに対して高い重合活性を示す。

【0002】

【従来の技術】 従来、環状オレフィン類の開環重合用触媒として、各種のルテニウム錯体が知られている。例えば、特表平10-508891号には、ルテニウムまたはオスミウムの少なくとも一種の二価カチオン性化合物に、三級ホスフィン配位子などが結合された錯体化合物が記載されている。また、特表平9-512828には、種々の配位子を有するルテニウムまたはオスミウム金属のカルベン錯体化合物が開示され、ジシクロペントジエンの塊状重合用触媒として使用した実験例が記載されている。

【0003】 これらの文献に記載された触媒は、環状オレフィンの重合に際して、水や空気のような失活物質の影響を比較的受けにくいという利点がある。しかしながら、触媒の重合活性は、いまだ十分に高いとは言い難く、とりわけ塊状重合に適用する場合には、反応率が十分に上がらないという欠点を有していた。例えば、前記特表平9-512828号の実験例によると、触媒を添加した反応液を約65°Cで1時間反応させ、さらに130°Cのオーブン中で3時間反応させた後の反応収率は86%と記載されている。また、前記触媒の金属成分であるルテニウムは、産出量が少なく高価であるため、経済的有利に重合反応を行うには、触媒量を減量することが求められているが、単に触媒量を減量するだけでは、反

応率がますます低下するという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来技術の上記のような問題点に鑑み、本発明の目的は、ルテニウム錯体を触媒とする環状オレフィンの開環重合において、高い重合活性を示す触媒系を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、環状オレフィンの開環重合用触媒として用いられるルテニウム錯体の高活性化について鋭意検討した結果、ある種の活性化剤を組み合わせて触媒系とすることによって、高い反応率が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 かくして本発明によれば、(a) ルテニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体と、(b) ルイス酸からなる環状オレフィンの開環重合用触媒系が提供される。

【0007】 上記の触媒系は、環状オレフィンの開環重合に用いるが、重合方法の好みの態様は型内で行われる塊状（バルク）重合である。この塊状重合においては、少なくとも環状オレフィンと前記(b)のルイス酸からなる反応原液を、前記(a)のルテニウム錯体と混合して型内に供給される。

【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の触媒系、重合反応原液、重合体の製造方法、そして塊状重合による成形方法について詳細に説明する。

（触媒系） 本発明の触媒系は、(a) ルテニウムに配位子として中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体と、(b) ルイス酸からなることを特徴とする。

【0009】 (a) ルテニウム錯体

本発明の触媒系を構成するルテニウム錯体は特に限定されないが、通常、下記一般式 [1] ~ [3] で示されるルテニウム錯体が用いられる。

【0010】

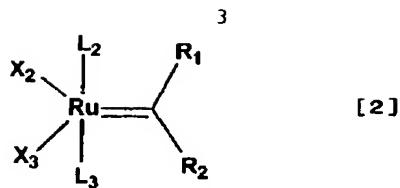
【化1】



【0011】 (式中、 X_1 は互いに独立に任意のアニオニ性配位子を示し、 L_1 は互いに独立に任意の中性電子供与体および／またはヘテロ原子含有カルベン化合物を示す。 X_1 および L_1 の2個、3個または4個は互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。 m は0~2の整数で、 n は1~3の整数である。 z は1または2である。)

【0012】

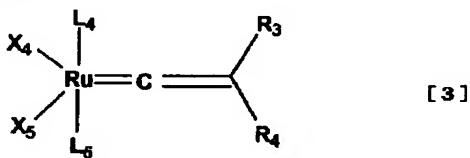
【化2】



【0013】(式中、R₁およびR₂は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、けい素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を示し、X₁およびX₂は、互いに独立に任意のアニオン性配位子を示す。L₁およびL₂は互いに独立に任意の、中性電子供与体および/またはヘテロ原子含有カルベン化合物を示す。R₁、R₂、X₁、X₂、L₁、L₂の2個、3個、4個または5個は互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。)

【0014】

【化3】



【0015】(式中、R₁およびR₂は、互いに独立に水素、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、けい素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を示し、X₁およびX₂は、互いに独立に任意のアニオン性配位子を示す。L₁、L₂は互いに独立に任意の中性電子供与体および/またはヘテロ原子含有カルベン化合物を示す。R₁、R₂、X₁、X₂、L₁、L₂の2個、3個、4個または5個は互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。)

【0016】前記「カルベン化合物」とは、メチレン遊離基を有する化合物の総称であり、(>C:)で表されるような電荷のない2価の炭素原子をもつ化合物のことである。カルベンは、一般的には反応中に生じる不安定な中間体として存在するが、ヘテロ原子を有すると比較的安定なカルベン化合物として単離することができる。また、前記「ヘテロ原子」とは、周期律表第15族および第16族の原子のことであり、具体的には、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、ヒ素原子、セレン原子などを挙げることができる。なかでも、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子が安定なカルベン化合物を得るために好ましく、窒素原子、リン原子が特に好みしい。

【0017】ヘテロ原子含有カルベン化合物の具体例としては、1, 3-ジイソプロビル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジイソブロピルイミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロビリミジン-2-イリデン、N, N, N', N'-テトライソブロピルホルムアミジニリデン、1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン、3-(2, 6-ジイソブロピルフェニル)-2, 3, 4, 5-テトラヒドロチアゾール-2-イリデンなどを挙げることができる。

【0018】これらの中では、カルベンに隣接するヘテロ原子が嵩高い置換基を有するものが好ましく、具体的には1, 3-ジイソブロビル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジフェニル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジイソブロビル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロビリミジン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン、1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデンなどと挙げられる。

【0019】前記式〔1〕～〔3〕中のアニオン性配位子は、中心金属から引き離されたときに負の電荷をもつ

配位子であればいかなるものであってもよい。中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷をもつ配位子、すなわちルイス塩基であればいかなるものでもよい。

【0020】 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 の具体例としては、F、Br、ClおよびIなどのハロゲン原子、水素、アセチルアセトナト基、ジケトネート基、置換シクロペニタジエニル基、置換アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリールスルフォネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基などを挙げることができる。

【0021】中性電子供与体の具体例としては、酸素、水、カルボニル、アミン類、ビリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、ホスフィナイト類、ホスファイト類、スチビン類、スルホキシド類、チオエーテル類、アミド類、芳香族化合物、環状ジオレフィン類、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネット類などが挙げられる。

【0022】 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 の具体例としては、水素、アルケニル基、アルキニル基、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基などを挙げることができる。

【0023】前記式〔1〕～〔3〕で示されるルテニウム錯体の具体例としては、以下のものを挙げができる。すなわち、一般式〔1〕の例としては、(p-クメン)トリシクロヘキシルホスフィンルテニウムジクロリド、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルフェニル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](p-シメン)ルテニウムジクロリドなど；

【0024】一般式〔2〕の例としては、ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(フェニルチオメチレン)ビス(トリソプロピルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリフェニルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、

シ-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、

[1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、

10 [1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサドロビリミジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、

15 ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)ベンジリデンルテニウムジクロリドなど；

【0025】一般式〔3〕の具体例としては、フェニルビニリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、

20 [1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリドなど；

【0026】一般式〔3〕の具体例としては、フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、

25 (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメチルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、

30 [1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、[1, 3-ジ(メチルナフチル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、

35 [1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3, 4, 5-テトラフェニルイミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、

40 [1, 3-ジ(メチルフェニル)イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、(1, 3-ジシクロヘキシルヘキサドロビリミジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジイソプロピルイミダゾリン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリン-2-イリデン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1,

45 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン)t-ブチルビニリデンルテニウムジクロリド、ビス(1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-

イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどを挙げることができる。さらに、前記一般式 [2] または [3] で表わされる錯体化合物を、ジームークロロピス [(p-シメン) クロロルテニウム]、ジームークロロピス [(p-シメン) クロロオスマウム]、ジクロロ(ベンタメチルシクロベンタジエニル) ロジウムダイマーなどの複核金属錯体と反応させて得られる、複核ルテニウム-カルベン錯体化合物を用いてもよい。

【0026】本発明において、環状オレフィン類に対するルテニウム化合物の割合は、(ルテニウム化合物中の金属ルテニウム: 環状オレフィン類) のモル比で示すと、通常、1:100~2000000、好ましくは1:500~1000000、より好ましくは1:100~500000である。ルテニウム化合物量が多過ぎるとコスト高になり、少な過ぎると十分な活性が得られない。

(M₂) (X₉) (X₁₀) (X₁₁) (X₁₂) [5]

【0031】(式中、M₂は周期律表第3族または第13族元素を示し、例えばアルミニウム、ホウ素、スカンジウムが挙げられる。M₁は周期律表第4族元素または第三周期以下(ゲルマニウム以下)の周期律表第14族元素を示し、例えばチタン、スズ、ジルコニウムが挙げられる。X₉、X₁₀、X₁₁、X₁₂、X₁₃およびX₁₄は、互いに独立に、ハロゲン原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、けい素原子を含んでもよいC₁~C₁₀の炭化水素基を示す。)

【0032】X₉、X₁₀、X₁₁、X₁₂、X₁₃およびX₁₄の具体例を挙げると、F、Br、ClおよびIなどのハロゲン原子、アセチルアセトナト基、ジケトネート基、置換シクロベンタジエニル基、置換アリル基、アルケニル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリールスルフォネート基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基を挙げることができる。

【0033】前記式 [4] の好ましい例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウムが挙げられる。前記式 [5] の好ましい例としては、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムが挙げられる。

【0034】前記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、n-オクトキシ基等を挙げることができる。これらのアルコキシ

* 【0027】ルテニウム錯体は、環状オレフィンの重合が進行しない条件下においては、モノマーである環状オレフィンを溶解して用いることができる。また、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いてもよい。このような溶剤としては、後述する溶液重合に用いられるような溶剤の中から適宜選択すればよい。

【0028】(b) ルイス酸

10 本発明の触媒系を構成するルイス酸は、ルイスが定義した電子対受容体であれば特に限定されないが、通常、下記一般式[4]~[5]で示されるルイス酸が用いられる。

【0029】

【化4】

(M₁) (X₉) (X₇) (X₈) [4]

【0030】

【化5】

(M₁) (X₁₁) (X₁₂) [5]

基の他に、β位にハロゲンが結合したハロゲン含有アルコキシ基を用いると、反応率が向上するだけでなく、反応速度も速くなるので、特に好適に用いられる。

20 【0035】このようなハロゲン含有アルコキシ基の具体例としては、2-クロロエトキシ基、2, 2-ジクロロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、2-クロロ-1-プロポキシ基、1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ基、1, 1-ジクロロ-2-プロポキシ基、1, 1, 1-トリクロロ-2-プロポキシ基、ヘキサクロロ-2-プロポキシ基、2-クロロ-2-プロベン-1-オキシ基、2-クロロ-1-ブトキシ基、1-クロロ-3-メトキシ-2-プロポキシ基、1, 3-ジプロモ-2-プロポキシ基、1, 3-ジヨード-2-プロポキシ基、2-クロロシクロヘキソキシ基などが挙げられる。これらの中では、1, 3-ジクロロ-2-プロポキシ基が特に好ましい。

30 【0036】また、前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、sec-ブチル基などを挙げることができる。

【0037】本発明において、ルテニウム化合物に対するルイス酸の割合は、(ルテニウム化合物中の金属ルテニウム: ルイス酸) のモル比で示すと、通常、1:0.05~100、好ましくは1:0.2~20、より好ましくは1:0.5~10である。ルイス酸が多過ぎても、少な過ぎても十分に高い重合活性が得られない。

40 【0038】(環状オレフィン類) 本発明の触媒系の存在下に溶液重合またはバルク重合に供されるモノマーは、環状オレフィン類である。かかる環状オレフィン類としては、(1) ノルボルネン類、ジシクロベンタジエン類、シクロベンタジエンの三量体類(対称型、非対称型)、テトラシクロドデセン類などのノルボルネン環を有する多環の環状オレフィン類、(2) 単環の環状オレ

フィン類、などを使用することができ、これらの環状オレフィン類は、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基などの置換基を有していてもよく、極性基を有していてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、二重結合をさらに有していてもよい。

【0039】これらの環状オレフィン類の中でも、ノルボルネン環を有する3環体～6環体の環状オレフィン類を使用するのが好ましく、ジシクロペントタジエン類などの3環体の環状オレフィン類、シクロペントタジエンの三量体類（対称型、非対称型）またはテトラシクロドデセン類などの4環体の環状オレフィン類が特に好ましい。

【0040】上記環状オレフィンは単独でも二種以上を使用してもよいが、二種以上の使用が好ましい。二種以上使用する場合には、単一使用の場合と比較して凝固点降下により、モノマーを液状として取扱える範囲が拡がるからである。以下に、環状オレフィン類をさらに詳しく説明する。

【0041】ジシクロペントタジエン類

ジシクロペントタジエン類とは、ノルボルネン環を有する3環体の環状オレフィン類のことといい、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基などの置換基を有していてもよい。このようなジシクロペントタジエン類の具体例としては、ジシクロペントタジエンやメチル-ジシクロペントタジエンが挙げられ、ジシクロペントタジエンの5員環部分の二重結合を飽和させたトリシクロ[4.3.1]...[0]-デカ-3-エンなども挙げができる。

【0042】シクロペントタジエンの三量体類

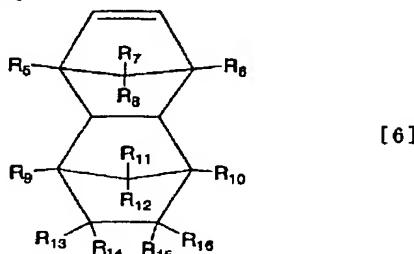
シクロペントタジエンの三量体類は、前記ジシクロペントタジエン類をモノマーとして使用する際のコモノマーとして有用である。シクロペントタジエンの三量体類には対称型と非対称型が存在するが、特に限定されない。通常、ジシクロペントタジエンを熱処理することにより、ジシクロペントタジエンとの混合物としてシクロペントタジエンの三量体が得られ、単離することなく、そのまま重合に用いることができる。

【0043】テトラシクロドデセン類

テトラシクロドデセン類は、一般式【6】で示される。

【0044】

【化6】



【0045】(式中、R₁～R₁₆は水素原子、炭素数1

～3の炭化水素基又はハロゲン原子を示し、R₁～R₁₆は水素原子、炭素数1～20の炭化水素基またはハロゲン原子、ケイ素原子、酸素原子もしくは窒素原子を含む置換基を示し、R₁とR₂が結合して環を形成してもよい。)

【0046】テトラシクロドデセン類の具体例としては、(a)ノルボルネン環以外に二重結合を有しないものとして、テトラシクロドデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロドデセン、8-シクロペニチルテトラシクロドデセンなどのテトラシクロドデセンおよび、これらのテトラシクロドデセン類に置換基を有するものなどが挙げられる；

【0047】(b) ノルボルネン環以外に二重結合を有するものとして、8-メチリデンテトラシクロドデセン、8-エチリデンテトラシクロドデセン、8-ビニルテトラシクロドデセン、8-プロペニルテトラシクロドデセン、8-シクロヘキセニルテトラシクロドデセン、8-シクロペニチルテトラシクロドデセンなどの環外に二重結合を有するテトラシクロドデセン類などが挙げられる；

(c) 芳香環を有するものとして、8-フェニルテトラシクロドデセンなどが挙げられる；

【0048】(d) 極性基を有するものとして、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-ヒドロキシメチルテトラシクロドデセン、8-カルボキシテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8、9-ジカルボン酸無水物などの酸素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-シアノテトラシクロドデセン、テトラシクロドデセン-8、9-ジカルボン酸イミドなどの窒素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-クロロテトラシクロドデセンなどのハロゲン原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセン類；8-トリメトキシリルテトラシクロドデセンなどのけい素原子を含む置換基を有するテトラシクロドデセンが挙げられる。

【0049】その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類

本発明においては、上記の環状オレフィン類以外に、その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類を用いることもできる。

【0050】その他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類の具体例としては、ノルボルネン環を一つ有する2環体のものとしては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-ヘキシルノルボルネン、5-デシルノルボルネン、5-シクロヘキシルノルボルネン、5-シクロペニチルノルボルネンなどのノルボルネン類、および

これらに対応するオキサノルボルネン類；5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-プロペニルノルボルネン、5-シクロヘキセニルノルボルネン、5-シクロベンテンニルノルボルネンなどの環外に二重結合を有するノルボルネン類、およびこれらに対応するオキサノルボルネン類が挙げられる。

【0051】ノルボルネン環と6員環とを一つずつ有するものとして、ヘキサシクロヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロヘプタデセン、12-ブチルヘキサシクロヘプタデセン、12-ヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-デシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキシルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロベンチルヘキサシクロヘプタデセン、12-エチリデンヘキサシクロヘプタデセン、12-ビニルヘキサシクロヘプタデセン、12-ブロベニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロヘキセニルヘキサシクロヘプタデセン、12-シクロベンテンニルヘキサシクロヘプタデセンなどのヘキサシクロヘプタデセン類などが挙げられる。

【0052】ノルボルネン環と芳香環とを有するものとして、5-フェニルノルボルネン、5-フェニルオキサノルボルネン、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセンなどが挙げられる。

【0053】極性基を有するものの具体例としては、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルノルボルネン、ノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、ノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルノルボルネン、5,5-または5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルネン、5-ヒドロキシ-1-ブロビルノルボルネン、5,6-ジカルボキシノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシノルボルネンなどの酸素含有極性基を有するノルボルネン類：

【0054】5-メトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-エトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルオキサノルボルネン、5-メチル-5-エトキシカルボニルオキサノルボルネン、オキサノルボルネニル-2-メチルプロピオネイト、オキサノルボルネニル-2-メチルオクタネイト、オキサノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシメチルオキサノルボルネン、5,5-または5,6-ジ(ヒドロキシメチル)オキサノルボルネン、5-ヒドロキシ-5-イソブロビルオキサノルボルネン、5,6-ジカルボキシオキサノルボルネン、5-メトキシカルボニル-6-カルボキシオキサノルボルネン

ンなどの酸素含有極性基を有するオキサノルボルネン類；5-シアノノルボルネン、ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミドなどの窒素含有極性基を有するノルボルネン類；5-シアノオキサノルボルネン、オキサノルボルネン-5,6-ジカルボン酸イミドなどの窒素含有極性基を有するオキサノルボルネン類などが挙げられる。

【0055】上記のその他のノルボルネン環を有する環状オレフィン類を用いる場合は、中でも、耐熱性、溶解性の観点から、ノルボルネン環と芳香環を有するものが好ましく、前述のシクロベンタジエンやテトラシクロドデセンなどと共に重合させてもよい。

【0056】単環の環状オレフィン類またはジオレフィン類

単環の環状オレフィン類またはジオレフィン類としては、C₄～C₂₀、好ましくはC₄～C₁₀の環状オレフィンまたはジオレフィンとこれらの誘導体が挙げられ、それらの具体例としては、シクロブテン、シクロベンテン、メチルシクロベンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの特開昭64-66216などに記載されている単環の環状オレフィン系单量体；シクロヘキサジエン、メチルシクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチルシクロオクタジエン、フェニルシクロオクタジエンなどの特開平7-258318などに記載されている環状ジオレフィン系单量体を挙げることができる。

【0057】上記環状オレフィン類は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、ジシクロベンタジエン類またはテトラシクロドデセン類と、これらと共に重合可能な環状オレフィンを共重合することが好ましく、この場合ジシクロベンタジエン類またはテトラシクロドデセン類を、全单量体重量に基づき、通常1～100重量%用いればよいが、重合体の耐熱性と、单量体の入手し易さの点から、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～100重量%用いられる。

【0058】(反応原液)本発明の反応原液は、少なくとも前記したルイス酸と環状オレフィンとからなることを特徴とするが、その割合は前述したとおりである。この反応原液は、長期間保存することができ、通常、重合開始直前に前記したルテニウム錯体と混合して使用される。また、本反応原液は、重合反応に支障をきたさない限り、必要に応じて、以下に説明するような各種の添加剤を配合して使用することもできる。

【0059】各種添加剤

酸化防止剤、紫外線吸収剤、エラストマー、高分子改質剤、充填剤、着色剤、難燃剤、架橋剤、摺動化剤、着臭剤、軽量化のためのフィラー類、発泡剤、表面平滑化のためのウイスカーなど種々の添加剤を配合することによって、成形体の特性を改質することができる。

13

【0060】反応原液に添加するエラストマーとしては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体(SBR)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレン共重合体(SIS)、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDPM)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)およびこれらの水素化物などが挙げられる。これらのエラストマーを反応液に添加すると、得られるポリマーに耐衝撃性が付与されるだけではなく、反応液の粘度を調節することができる。

【0061】酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤がある。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、2種以上を組合せ用いることが好ましい。配合割合は、通常、ノルボルネン系モノマーに対して0.5重量部以上、好ましくは1~3重量部である。また酸化防止剤はモノマーと共に重合可能なものでもよく、その具体例として5-(3,5-ジテルト-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-2-ノルボルネン)のようなノルボルネニルフェノール系化合物などが例示される(特開昭57-83522号公報参照)。

【0062】充填剤には、ガラス粉末、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、雲母、水酸化アルミニウムなどの無機質充填剤がある。かかる充填剤はシランカップリング剤などで表面処理したものが好ましい。架橋剤としてイオウまたは過酸化物を用いると耐熱性が向上する。

【0063】(重合体の製造方法)本発明において、重合反応は溶媒中で行う溶液重合であっても、塊状(バルク)重合であってもよい。以下に、先ず溶液重合について説明し、金型内で行う塊状重合については後述する。

【0064】溶液重合に用いる溶媒は、生成する重合体を溶解し、かつ重合を阻害しない溶媒であれば特に限定されない。溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘブタンなどの脂肪族炭化水素;シクロヘンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ビシクロヘブタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族炭化水素;ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素;ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素系炭化水素;ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類;クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどの含ハロゲン系炭化水素を使用することができます。これらの溶媒の中でも、工業的に汎用な芳香族、脂肪族、および脂環族炭化水素系溶媒、ならびにエーテル類が好ましく、重合反応時に不活性であること、重合体の溶解

14

性に優れることなどの観点から、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素系溶媒を使用するのが最も好ましい。

【0065】重合を溶媒中で行う場合には、環状オレフィン類の濃度は、1~50重量%が好ましく、2~45重量%がより好ましく、5~40重量%が特に好ましい。環状オレフィン類の濃度が過度に低いと生産性が悪くなり、過度に高いと重合後の粘度が高すぎて、後処理が難しくなる。溶液重合の重合温度は特に制限はないが、一般には、-30°C~200°C、好ましくは、0°C~180°Cである。重合時間は、概して1分間から100時間であるが、特に制限はない。

【0066】(塊状重合および成形方法)本発明において、塊状重合を行う場合は、特にレジントランスファーモールディング(RTM)法や反応射出成形(RIM)法により、環状オレフィンを金型内において塊状で重合する方法が有用である。これらの方法は、実質的に塊状であればよく、少量の不活性化合物が存在していてもよい。これらの方針においては、従来からRTM機やRIM機として公知の成形機を、二種類またはそれ以上の反応原液を混合するために使用することができる。

【0067】RTM機は、一般に反応原液タンク、触媒配合液タンク、計量ポンプ、ミキサーなどからなり、前記したような反応原液と触媒配合液を計量ポンプにより1000:1から10:1の容量比でミキサーに送り込み、次いで所定温度に加熱した成形金型中に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品を得る。RTM機を用いた好ましい成形法は、環状オレフィンにルイス酸を添加して反応原液と、ルテニウムに配位子として中性電子供与体および/またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を溶媒に溶解させて触媒配合液を用意し、これらを混合して成形する方法である。

【0068】RIM機は、二種類以上の反応原液をミキシングヘッドに送り込み衝突エネルギーによって混合させ、次いで高温の成形金型中に注入し、そこで即座に塊状重合させて成形品が得られるように構成される。RIM機を用いた好ましい成形法は、環状オレフィンを二つの部分に分け、そのうち少なくとも一方にルイス酸を添加し、さらに、三液目にルテニウムに配位子として中性電子供与体または/およびヘテロ原子含有カルベン化合物が配位してなる錯体を溶媒に溶解させた液を使用し、これらの三液を衝突混合によって混合して成形する方法である。

【0069】本発明の成形方法では、通常、割型構造すなわちコア型とキャビティ型を有する成形金型を用い、それらの空隙部(キャビティ)に反応液を注入して塊状重合を行なう。コア型とキャビティ型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作成される。金型の形状、材質、大きさには、特に制限はない。低粘度の反応液を用い、比較的低温低圧で成形できるため、金属製の金型だけではなく、各種合成樹脂、

低融点合金など種々の材料で作成されたものが使用できる。

【0070】前記のキャビティ内へ供給する前の反応原液の温度は、好ましくは20~80°Cである。反応液の粘度は、例えば30°Cにおいて、通常、2~1,000 c_ps、好ましくは、5~300 c_psである。反応原液をキャビティー内に充填する際の衝突圧力は、通常5~120 kgf/cm²、好ましくは10~80 kgf/cm²である。

【0071】金型温度は、通常、室温以上、好ましくは40~200°C、特に好ましくは50~130°Cである。型締圧力は通常0.1~100 kg/cm²の範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、10秒~20分、好ましくは5分以内である。前記した「反応原液」と「ルテニウム錯体」をRTM機またはRIM機で混合した反応液を、金型の空隙部に注入すると、即座に塊状重合反応を開始し、硬化する。重合反応は発熱反応であり、硬化時間(キュアー時間)が長くなるにつれ金型内の成形品の温度は徐々に低下していく。

【0072】塊状重合させて得た成形品は、通常、コア型に付着させた状態で金型を開いて成形体を脱型することができる。成形品のコア型への付着は、成形条件を制御することによって行われる。金型温度を高くする程、またはキュアー時間を長くする程、コア型に付着する可能性が高くなる。キュアー時間が短い場合には、金型を開けると、成形品はキャビティー型に付着して残る。キュアー時間が長くなると、成形品は、冷却されて収縮するため、コア型に付着するようになる。しかし、コア型に付着させても、キュアー時間があまり長すぎると成形品の冷却による収縮がかなりの程度まで進むため、過度に成形体が冷却しない状態で、エアーエジェクターまたは金型に設けた脱型装置により脱型すればよい。

【0073】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。また、これらの例における部は、特に断りのない限り重量基準である。

【0074】ルテニウム錯体触媒とルイス酸によるノルボルネン系モノマーの溶液重合

実施例1

磁気攪拌子を備えた100mlのガラス製耐圧反応容器に、蒸留精製した純度99%のジシクロペントジエンと8-エチリデンテトラシクロドデセンを重量比85:15に混合したモノマー2g(14.5mmol)、Strem Chemical社製のベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド(Strem Chemical社製)8mg(重合系での濃度1ミリモル/リットル)と攪拌子を入れた。このガラス瓶の広口に密栓できるゴム栓とポリエチレン製T字管を用意し、ゴム栓の中央付近に横向きのT字になるようにT字管を貫通させた後、ガラス瓶に装着した。T字管の横方向の口から窒素気流を流し、T字管上方の口を指で押さえたり、離したりする動作を40回ほど繰返して、ガラス瓶内を窒素置換した。その後、窒素気流をゆるやかに流し続けた。

16

1、そしてルイス酸として別途調製した(1,3-ジクロ-2-プロポキシ)エチルアルミニウムクロライドのジシクロペントジエン(約10%のシクロペントジエン3量体を含む)溶液を、前記ルテニウム錯体のルテニウム金属に対し5倍モルになるように仕込んだ。

【0075】この反応容器を王冠で密栓し100°Cの油浴に入れて、反応液を2時間よく攪拌した。反応容器を油浴から取り出し、室温に戻したあと、内容物を約100mlの2-プロパノール中へ注いで、生成した重合物を凝固させた。凝固した重合物は、2-プロパノールで洗浄後、120°Cのオーブン中で約3時間、減圧乾燥した。この乾燥した重合物の重量を測定した結果、收率は90%であった。

【0076】実施例2

前記実施例1のルイス酸をビス(1,3-ジクロ-2-プロポキシ)アルミニウムクロライドに代え、その仕込み量をルテニウム錯体のルテニウム金属に対し0.5倍モルに変更した他は、実施例1と同様の方法で溶液重合を行った結果、重合物の收率は92%であった。

【0077】実施例3

前記実施例2と同じルイス酸を用い、その仕込み量をルテニウム錯体のルテニウム金属に対し3倍モルに変更した他は、実施例2と同様の方法で溶液重合を行った結果、重合物の收率は94%であった。

【0078】比較例1

前記実施例1のルイス酸を含むジシクロペントジエン(約10%のシクロペントジエン3量体含む)溶液の代わりに、ルイス酸を含まない同量のジシクロペントジエン溶液を用いた他は、実施例1と同様に溶液重合を行った結果、重合物の收率は79%であった。

【0079】上記、実施例1~3および比較例1で示されるように、ルテニウム錯体とルイス酸を併用した触媒系とすることにより、重合物の收率が大きく向上した。

【0080】ルテニウム錯体触媒とルイス酸によるノルボルネン系モノマーの塊状重合

実施例4~9

30mlの広口ガラス瓶に、乳鉢で細かくすりつぶしたベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド(Strem Chemical社製)8mg(重合系での濃度1ミリモル/リットル)と攪拌子を入れた。このガラス瓶の広口に密栓できるゴム栓とポリエチレン製T字管を用意し、ゴム栓の中央付近に横向きのT字になるようにT字管を貫通させた後、ガラス瓶に装着した。T字管の横方向の口から窒素気流を流し、T字管上方の口を指で押さえたり、離したりする動作を40回ほど繰返して、ガラス瓶内を窒素置換した。その後、窒素気流をゆるやかに流し続けた。

【0081】T字管を通して温度測定用の熱電対をセッテし後、注射器でジシクロペントジエン(約10%のシクロペントジエン3量体を含む)10mlを加えて、マ

17

グネティックスターラーで激しく攪拌した。このモノマー投入の10秒後に、表1に示すような各種ルイス酸のトルエン溶液(0.1モル/リットル)を、小型注射器で0.1ml(ルイス酸としては1ミリモル/リットル)注入した。なお、モノマー溶液やルイス酸のトルエン溶液が入った容器、反応用ガラス瓶および注射器は、25°Cに設定した恒温槽中に置いてあったものを取り出して、すぐに使用した。

【0082】モノマーの注入から30秒後に攪拌を停止し、反応液の温度上昇を熱電対と温度記録計で記録し、モノマー注入から液温が100°Cに達するまでの時間(表1のT100、単位は秒)、液温の最高温度(表1のピーク温度、単位は°C)、そして最高温度に達するま*

18

*での時間(表1のピーク時間、単位は秒)を測定した。これらの測定結果を表1に示す。

【0083】比較例2

前記実施例4~9で用いたルイス酸のトルエン溶液をまったく加えないで、同様に塊状重合した結果を表1に示す。

【0084】比較例3

前記実施例4~9で用いたルイス酸のトルエン溶液の代わりに、トルエンを注入した他は、実施例4~9と同様に塊状重合した結果を表1に示す。

【0085】

【表1】

	ルイス酸	T100 (秒)	ピーク時間 (秒)	ピーク温度 (°C)
実施例4	BF ₃ OEt ₂	118	136	195
実施例5	EtAlCl ₂	118	132	205
実施例6	TiCl ₄	137	148	181
実施例7	Et(RO)AlCl	140	155	199
実施例8	(RO) ₂ AlCl	134	149	203
実施例9	(Cl ₃ C) ₂ CO	113	127	196
比較例2	なし	160	180	198
比較例3	なし(トルエン添加)	158	175	196

(Rは1, 3-ジクロロ-2-プロピル基を示す。)

【0086】表1で示されるように、各種ルイス酸を添加することにより、塊状重合のT100とピーク時間が短縮され、ルテニウム錯体の触媒活性が高くなることが分かる。

【0087】実施例10~17

ベンジリデンビス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリドを4mg(重合系での濃度0.5ミリモル/リットル)使用し、実施例4~9の各種ルイス酸のトルエン溶液(0.1モル/リットル)の代わりにジシクロベントジエン(約10%のシクロベントジエン3量体を含む)溶液(0.1モル/リットル)を0.05または0.25ml(ルイス酸としては0.5または2.5ミリモル/リットル)を使用した他は、実施例4~

30 9と同様に塊状重合した。重合終了後、ポリマーの入ったガラス瓶を室温に冷やし、ポリマーを取り出し、示差走査熱量計によりそのガラス転移温度(Tg)を測定した。また、Tg測定と同様にガラス瓶から取り出したポリマーについて、熱天秤により室温から400°Cまで過熱して求めた重量の残分率によって反応率を求めた。その結果を表2に示す。

【0088】比較例4

前記実施例10~17で用いたルイス酸のジシクロベントジエン溶液を全く加えないで、実施例10~17と同様に塊状重合した結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

	ルイス酸	ルイス酸添加量 (ミリモル/リットル)	T ₁₀₀ (秒)	T _g (℃)	反応率 (%)
実施例10	I-Bu ₃ Al	0.5	230	158	97.9
実施例11	(I-PrO) ₃ Al	0.5	232	161	98.3
実施例12	アルミニウムセチルアセトナト	0.5	253	151	97.8
実施例13	(I-PrO) ₂ Ti	0.5	242	156	98.1
実施例14	(I-PrO) ₂ AlCl	0.5	222	155	98.2
実施例15	(I-PrO) ₂ AlCl	2.5	211	150	97.5
実施例16	(RO) ₂ AlCl	0.5	211	162	98.5
実施例17	(RO) ₂ AlCl	2.5	161	154	97.9
比較例4	なし	-	244	135	96.5

I-Bu : イソブチル基

I-PrO : イソプロポキシ基

R : 1, 3-ジクロロ-2-プロピル基

【0090】表2で示されるように、各種ルイス酸を添加することにより、T_gおよび反応率が向上しており、ルテニウム錯体の触媒活性が高くなることが分かる。また、実施例14、15に比べて、実施例16、17はT₁₀₀が短縮されており、アルミニウムに通常のアルコキシ基の代わりにβ-ハロアルコキシ基が結合すると、さらに活性が向上することがわかる。

【0091】実施例18

ルテニウム錯体として(フェニルチオメチレン)ビス(トリイソプロピルホスフィン)ルテニウムジクロリドを6.1mg(重合系での濃度1ミリモル/リットル)使用し、実施例4～10の各種ルイス酸トルエン溶液(0.1モル/リットル)の代わりにトリイソプロポキシアルミニウムのジシクロベントタジエン(約10%のシクロベントタジエン3量体を含む)溶液(0.1モル/リットル)を0.1ml(ルイス酸としては1ミリモル/リットル)使用した他は、実施例4～9と同様に塊状重合し、実施例10～17と同様にT_gと反応率を測定したところ、T_gは155℃、反応率は97.9%となった。

【0092】比較例5

前記実施例18で用いたトリイソプロポキシアルミニウムのジシクロベントタジエン溶液を全く加えないで、実施例18と同様に塊状重合した結果、T_gは126℃、反応率は95.6%となった。

【0093】ルテニウム錯体触媒とルイス酸を用いたノルボルネン系モノマーの塊状重合による成形方法

実施例19

(1) 金型：200mm×200mmの500Wヒーター付きクロームメッキ鉄板を2枚使用した。2枚の鉄板の内側に空隙部(キャビティ)を作るために、鉄板

20 のサイズにあわせたコの字形の樹脂製スペーサー(厚さ4mm)を間に差し、4隅をシャコ型万力でしめた。このようにして作った簡易金型内の製品面側金型上部に温度調節用の熱電対を貼り、これをヒーターの温度調節器へ接続して同金型の温度を調節できるようにした。なお、裏面側金型には通電しないようにした。両方の金型の内側上部中央付近には、鉄板と絶縁した状態で温度測定用の熱電対を貼った。製品面側の熱電対をAとし、裏面側の熱電対をBとする。また、熱電対の先端15mm程度の部分にガムテープを厚さ約4mmになるよう巻付けて、これを金型内側の中央付近まで差し込んで、成形品内の温度が測定できるように熱電対Cをセットした。

【0094】(2) 反応原液：500mlの広口ポリエチレン瓶に実施例1～9で用いたのと同じルテニウム錯体90mgと攪拌子を入れた。このポリエチレン瓶の広口に密栓できるゴム栓、ポリエチレン製T字管、ガラス管を用意し、ゴム栓に前記実施例4～9と同じ要領でポリエチレン製T字管を取りつけた。また、その隣に反応原液を上記金型へ移送する時に使うガラス管をゴム栓

40 に貫通させた後、ゴム栓をポリエチレン瓶の口に装着した。ガラス管の上部につないだ反応液移送用シリコンゴムチューブをクリップで締めて塞いで、T字管の横方向の口から窒素気流を流し、T字管上方向の口を指で押さえたり、離したりする動作を40回ほど繰返して、瓶内を窒素置換した。その後、シリコンゴムチューブのクリップをはずして、窒素気流をゆるやかに流し続けた。攪拌子を回転させ、前記実施例4～9と同じモノマー225mlを注射器で仕込んだ。その10秒後に、ルイス酸として別途調製した0.2モル/リットルのビス(1,3-ジクロロ-2-プロポキシ)アルミニウムク

ロライドのモノマー溶液0.56mlを注射器で注入した。そして、20秒間激しく攪拌した。

【0095】(3)成形方法：前記反応原液の調製において、ルイス酸を添加した20秒後に、反応原液移送用のガラス管の下端を瓶の液面下に深くさし込み、T字管の上側の口を塞いで、窒素圧により反応原液を前記した金型（製品面側の型温95°C、裏面側の型温65°C）の空隙部へ圧送した。瓶内の反応原液の残量が、約40ml程度になった時点で圧送を停止し、移送用ゴムチューブをクリップで塞いだ。反応原液を移送後3分間、内部温度を測定後、金型を外して成形物を得た。このようにして成形した平板は完全に硬化しており、未硬化部分は認められなかった。前記熱電対Cで測定した最高温度は、金型への反応原液移送完了して34秒後の184°Cであった。また、この成形物から切り出したサンプルのガラス転移温度(Tg)は156°Cであった。*

*【0096】比較例6

前記実施例19で用いたルイス酸のモノマー溶液0.56mlを、ルイス酸を含まないモノマーに代えた他は、実施例19と同様に平板の成形を行った。その結果、平板の一部に未硬化部分が認められ、前記熱電対Cで測定した最高温度は、金型への反応原液移送が完了して48秒後の140°Cであった。また、この成形物から切り出したサンプルのガラス転移温度(Tg)は102°Cであった。

【0097】

【発明の効果】ルテニウム配位子として中性電子供与体および/またはヘテロ原子含有カルベン化合物が配位した錯体からなる触媒に、ルイス酸を組合せてなる触媒系を用いて環状オレフィンの閉環重合を行うと、上記ルテニウム錯体触媒のみを用いる場合と比較して、一段と高い重合活性が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 角替 靖男

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号
日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 4F071 AA39 AH19 BA02 BB01 BB12

BC07

4F206 AA12 JA01 JA02 JE21 JF01

JL02

4J032 CA02 CA25 CA34 CA38 CA43

CA45 CB01 CB04 CB05 CC07

CD01 CD07 CE03 CE05 CE06

CG07